

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-222219

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4F		
C 0 8 G 73/10	N T M	9285-4 J		
C 0 8 J 7/00	3 0 6	7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

(21) 出願番号	特願平4-57337	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成4年(1992)2月10日	(72) 発明者	大成 義秀 滋賀県大津市木の岡町24-7-106
		(72) 発明者	水口 寿則 滋賀県大津市木の岡町24-8-103
		(72) 発明者	永野 広作 滋賀県大津市比叡辻2丁目1番2号
		(74) 代理人	弁理士 楠本 高義

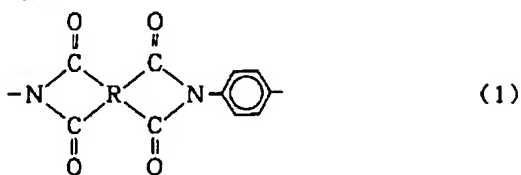
(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

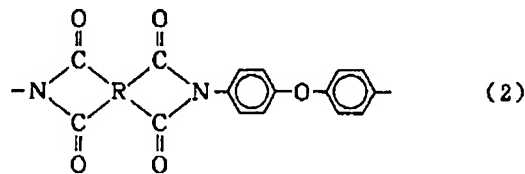
【目的】 ポリイミドフィルムとたとえば銅箔とをポリイミド系の接着剤により接着するにあたり、ポリイミドフィルムの接着性を改善することにある。

【構成】 一般式(1) 化1と一般式(2) 化2とにより表される構造単位を1分子中に有するポリイミドにより成形されたポリイミドフィルムにプラズマ処理を施した。

【化1】



【化2】



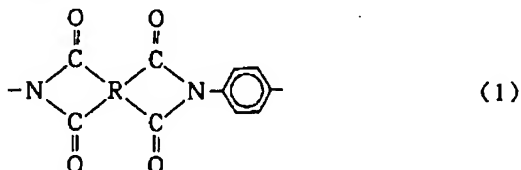
(式中、Rは4価の有機基である。)

1

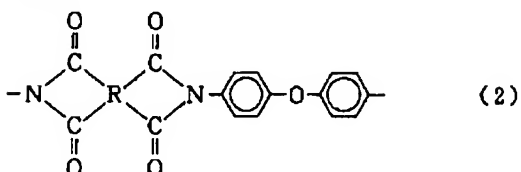
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)化1と一般式(2)化2とにより表される構造単位を1分子中に有するポリイミドにより成形されたフィルムにプラズマ処理が施されていることを特徴とするポリイミドフィルム。

## 【化1】



## 【化2】



(式中、Rは4価の有機基である。)

【請求項2】 前記プラズマ処理における雰囲気ガスがテトラフルオルメタン、酸素、窒素、アルゴン、二酸化炭素及びこれらの混合気体から選ばれるガスであることを特徴とする請求項1に記載するポリイミドフィルム。

【請求項3】 有機テトラカルボン酸二無水物と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びパラフェニレンジアミンとから生成されるポリイミド酸をフィルム状に成形するとともにポリイミドに転化させてポリイミドフィルムを製造した後、該ポリイミドフィルムにプラズマ処理を施すことを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項4】 前記4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとの添加割合がモル比で10:1~1:5、より好ましくは5:1~1:1であることを特徴とする請求項3に記載するポリイミドフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリイミドフィルムに関し、特に接着性が改良されたポリイミドフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリイミドフィルムは耐熱性、耐寒性、耐薬品性、電気絶縁性、機械的強度などの優れた諸特性を有することが知られており、電線の電気絶縁材、断熱材、フレキシブルプリント配線板(FPC)のベースフィルム、ICのテープオートメーティッドボンディング(TAB)用キャリアテープのベースフィルム、ICのリードフレーム固定用テープなどに広く利用されている。このうち、FPC、TAB用キャリアテープ、リー

2

ドフレーム固定用テープなどの用途においては、通常、種々の接着剤を介してポリイミドフィルムと銅箔とが接着されて用いられている。ところが、ポリイミドフィルムはその化学構造及び高度な耐薬品(溶剤)安定性により、銅箔との接着性が不十分な場合が多いことから、現状ではポリイミドフィルムに後処理として各種の表面処理(たとえばアルカリ処理、カップリング剤塗布処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理、プラズマ処理など)を施した後、接着している。

## 10 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ポリイミドフィルムの表面処理におけるたとえばアルカリ処理、カップリング剤塗布処理、サンドブラスト処理などはフィルムの製膜後、アルカリ処理などの各処理を施した後、更に、洗浄、乾燥などの別工程を要することから、生産性、安定性、コストの面だけでなく、環境保全面でも問題を含んでいる。一方、コロナ放電処理、プラズマ処理は従来、紙、プラスチックなどの表面への印刷性を改善することを中心に行われて来たものである。そして、周知のごとく、その装置の簡便さからフィルム製膜装置への組み込み(インライン化)も可能であり、前述の後処理に比較し有利な処理である。

20

【0004】 このため、本発明者らはポリイミドフィルムに対する接着性を改善するためにコロナ放電処理を検討した結果、原料の異なる種々のポリイミドフィルムにおいて、コロナ放電処理により若干の接着性の改善が認められた。しかし、接着剤としてポリイミド系の接着剤を用いた場合には接着性の改善は全く認められず、実用的な処理として問題のあることを見出した。

30

【0005】 更に、本発明者らはポリイミドフィルムに対する接着性を改善するためにプラズマ処理を検討した結果、通常のポリイミドフィルム、すなわちピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを原料とするポリイミドフィルム、及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとを原料とするポリイミドフィルムなどにおいては、プラズマ処理をすることにより若干、接着性が改善するのが認められた。しかし、同様に、接着剤としてポリイミド系の接着剤を用いた場合には接着性の改善は全く認められず、実用的な処理として問題のあることを見出した。

40

【0006】 そこで、本発明者らは上記問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ある特定の構造単位を有するポリイミドフィルムにプラズマ処理を施すことにより、実用的に充分な接着性の改善されたポリイミドフィルムを提供できることを見出し、本発明に至ったのである。

## 【0007】

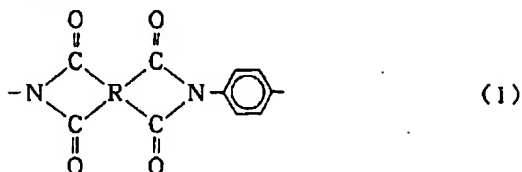
【課題を解決するための手段】 本発明に係るポリイミドフィルムの要旨とするところは、一般式(1)化3と一般式(2)化4とにより表される構造単位を1分子中に有す

50

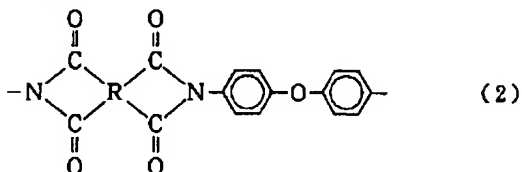
3

るポリイミドにより成形されたフィルムにプラズマ処理が施されていることにある。

【化3】



【化4】



(式中、Rは4価の有機基である。)

【0008】かかる本発明のポリイミドフィルムにおいて、前記プラズマ処理における雰囲気ガスがテトラフルオルメタン、酸素、窒素、アルゴン、二酸化炭素及びこれらの混合気体から選ばれたガスであることにある。

【0009】次に、本発明に係るポリイミドフィルムの製造方法の要旨とするところは、有機テトラカルボン酸二無水物と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びパラフェニレンジアミンとから生成されるポリアミド酸をフィルム状に成形するとともにポリイミドに転化させてポリイミドフィルムを製造した後、該ポリイミドフィルムにプラズマ処理を施すことにある。

【0010】また、かかるポリイミドフィルムの製造方法において、前記4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとの添加割合がモル比で10:1~1:5、より好ましくは5:1~1:1であることにある。

【0011】

【作用】本発明者らは上記のある特定の分子構造を有するポリイミドフィルムにプラズマ処理を施すことにより、高接着性のフィルムを得ることを見出したのである。しかし、そのメカニズムは必ずしも明確ではなく、本発明で用いた特定の分子構造を有するポリイミドフィルムの表面が他の分子構造のポリイミドフィルムと比較し、その特殊な分子構造を有することに起因してプラズマ処理によって改質され易いことにより、本発明の効果が奏されるものと推定される。

【0012】かかる本発明のポリイミドフィルムは有機

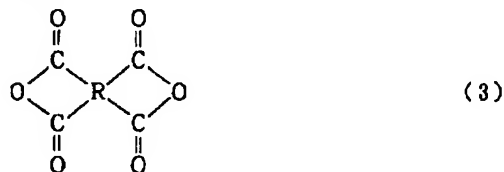
4

テトラカルボン酸二無水物と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びパラフェニレンジアミンとから生成されるポリアミド酸を転化させて得られる。ここで、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンの添加割合は任意に設定し得るものであるが、好ましくはモル比で10:1~1:5、より好ましくは5:1~1:1であるのが好ましい。本発明に係るポリイミドフィルムが用いられる一例であるフレキシブルプリント配線板などにおいては、曲げて使用する時、硬すぎず且つ柔らかすぎないフィルムが好ましい。一方、パラフェニレンジアミンの添加割合が多いとポリイミドフィルムは硬くなり、逆に少なくなるとポリイミドフィルムは柔らかくなる。したがって、かかる添加割合の範囲にあるとき、上記条件に適合したポリイミドフィルムを得ることができる。

【0013】

【実施例】次に、本発明に係るポリイミドフィルムの実施例を詳細に説明する。本発明において、まず、プラズマ処理に供するポリイミドフィルムは、一般式(3)化5

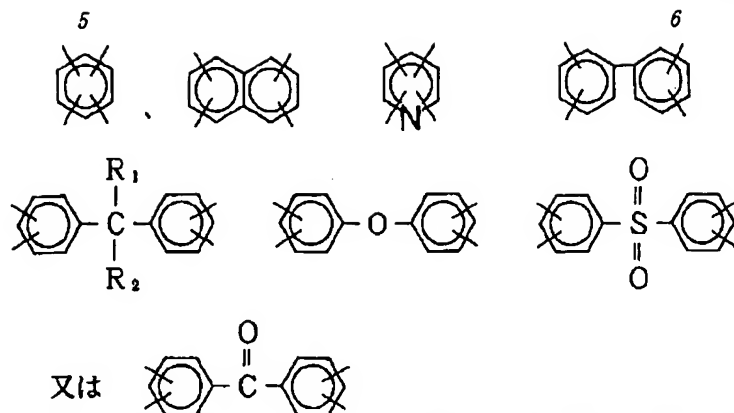
【化5】



(式中、Rは4価の有機基である。)で表されるたとえばピロメリット酸二無水物などの有機テトラカルボン酸二無水物と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びパラフェニレンジアミンとを原料として用いることにより得られる一般式(1)と一般式(2)とで表される構造単位を1分子中に有するポリイミドフィルムである。すなわち、かかるポリイミドフィルムは、有機ジアミンである4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びパラフェニレンジアミンを有機溶媒に溶解させた溶液と、一般式(3)で表される有機テトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られたポリイミド前駆体であるポリアミド酸の有機溶媒溶液を公知の製膜法によりフィルム状に成形した後、公知のポリアミド酸重合法により脱水閉環させて得られる。

【0014】ここで、一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)中の4価の有機基Rは脂肪族基又は化6

【化6】



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ水素原子又はメチル基である。) から選ばれる有機基である。

【0015】また、上記一般式(3)で表される有機テトラカルボン酸二無水物の具体例として、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの他、これらの2種以上の混合物が挙げられる。それらのうちでは特にピロメリット酸二無水物などが好ましい。

【0016】有機ジアミンのうち本発明に用いられる4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル又はパラフェニレンジアミンは有機溶媒に溶解させて用いられる。4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンは予めそれぞれの所定量を有機溶媒に溶解させておき、その溶液に有機テトラカルボン酸二無水物を添加して、所定の粘度を有するポリアミド酸溶液を得ても良いが、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンのうちいずれか一方を有機溶媒に溶解させておき、この溶液に有機テトラカルボン酸二無水物

を添加して攪拌した後、他方の有機ジアミンを添加して所定の粘度を有するポリアミド酸溶液を得るようにしても良い。

【0017】ここで、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンの添加割合は特に限定されるものではなく、少なくとも両者が添加されていることを要する。ただし、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンの添加割合は、パラフェニレンジアミンの添加割合が多くなるとポリイミドフィルムは硬くなり、逆にパラフェニレンジアミンの添加割合が少なくなるとポリイミドフィルムは柔らかくなる。このため、ポリイミドフィルムの用途に応じて両者の添加割合を設定するのが好ましい。たとえば、得られたポリイミドフィルムをフレキシブルプリント配線板などに用いる場合、フィルムの特性として硬すぎず且つ柔らかすぎないのが好ましく、かかる条件に適合するポリイミドフィルムを得るには、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンの添加割合が10:1~1:5、より好ましくは5:1~1:1の範囲にあるのが好ましい。

【0018】本発明に用いられる有機溶媒はたとえば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホンなどの他、これらの2種以上の混合物、あるいはこれらの溶媒とベンゼン、トルエン、キシレン、ベンズニトリル、ジオキサン、シクロヘキサンなどを適宜混合させたものなどが挙げられる。それらのうちで、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びパラフェニレンジアミンに対して良好な溶媒であるとともに上記一般式(3)で表される有機テトラカルボン酸二無水物及び生成するポリアミド酸に対しても良好な溶媒であることが必要であることから、特にN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン又はこれらの2種以上の混合物が好ましく、更に有機極性溶媒がより好ましい。

7

【0019】4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びパラフェニレンジアミンと上記一般式(3)で表される有機テトラカルボン酸二無水物とから得られたポリアミド酸を公知の重合法により重合させてポリイミドに転化させる。ポリアミド酸をポリイミドに転化させる方法はたとえばポリアミド酸を加熱して脱水閉環させたり、脱水閉環剤又は脱水閉環剤と触媒をポリアミド酸溶液に添加して化学的に脱水閉環させたり、あるいはこれらを組み合わせて脱水閉環させる方法が、通常用いられる。なお、得られるポリイミドフィルムの機械的性質などを更に改善するために、種々の添加剤をポリアミド酸溶液に加えても良く、何ら限定されるものではない。

【0020】ここで、脱水閉環剤としては、たとえば有機カルボン酸無水物、N, N'-ジアルキルカルボジイミド類、低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリルホスホン酸ジハロゲン化物などの他、これらの混合物が挙げられる。それらのうちでは特に無水酢酸が好ましく、その他好ましい脱水閉環剤としてはケテンや安息香酸無水物などが挙げられる。また、触媒としては、ピリジン、イソキノリン又は第三級アミン類が挙げられる。その具体例として、3, 4-ルチジン、3, 5-ルチジン、4-メチルピリジン、4-イソプロピルピリジン、N-ジメチルベンジルアミン、4-ベンジルピリジン又は4-ジメチルドデシルアミン、ピコリン類、トリエチルアミンなどが挙げられる。それらのうちではイソキノリンが特に好ましい。

【0021】得られたポリイミド前駆体であるポリアミド酸の溶液は粘性が高いことから、通常キャストイングドラムあるいはエンドレスベルトの上にポリアミド酸溶液をフィルム状に押し出あるいは流延塗布し、そのドラム又はベルトの上で脱水閉環させてポリイミドに転化させる。ポリイミドに転化させられたフィルムを少なくとも自己支持性を備える程度に硬化させた後、そのポリイミドフィルムをドラムあるいはベルトから剥離して、ポリイミドフィルムを製造する。製造されたポリイミドフィルムは更に必要に応じて熱処理などが施され、安定なポリイミドフィルムにして、用いられる。

【0022】次に、本発明におけるプラズマ処理の方法はグロー放電などの公知の方法が採用される。また、プラズマ処理の条件は任意に選択することが可能であるが、グロー放電によるプラズマ処理の場合、放電出力20~2000W・min/m<sup>2</sup>、圧力1Torr以下が好ましい。プラズマ処理の雰囲気ガスも任意に選択することが可能であるが、好ましくはテトラフルオルメタンCF<sub>4</sub>、酸素、窒素、アルゴン、二酸化炭素又はこれらの2種以上の混合気体など、非反応性ガスあるいは反応性ガスが採用される。プラズマ処理はポリイミドフィルムの片面にのみ施しても良いが、両面に施しておいても良く、何ら限定されない。また、プラズマ処理を施した後、ポリ

8

イミドフィルムに帯電した静電気を除去するように、静電気とは逆極性のイオンをフィルム表面に当てても良い。

【0023】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0024】実施例におけるポリアミド酸の粘度はB型粘度計での測定による。また、本発明における接着強度はIPC-FC-241Aの方法に基づき、ポリイミドフィルムと銅箔とを公知の熱可塑性ポリイミド接着剤で接着し、硬質板上にフィルム面を固定し測定した。

#### 【0025】実施例 1

N, N-ジメチルホルムアミド815gにODA(4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル)70.28gを溶解し、これにPMDA(ピロメリット酸二無水物)102.07gを添加して1時間攪拌した後、p-PDA(パラフェニレンジアミン)約12.65gを加え、粘度を2500poiseに調整したポリアミド酸溶液を得た。添加した有機ジアミンのモル比はODA:p-PDA=3:1である。このポリアミド酸溶液を用い、公知の方法により厚み25μmのポリイミドフィルムを得た。

【0026】得られたポリイミドフィルムにプラズマ処理を、気圧10<sup>-1</sup>Torr、アルゴン雰囲気下で放電出力1000W・min/m<sup>2</sup>のグロー放電により施した。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであった。

#### 【0027】実施例 2

N, N-ジメチルホルムアミド815gにODA(4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル)63.70gを溶解し、これにPMDA(ピロメリット酸二無水物)104.09gを添加して1時間攪拌した後、p-PDA(パラフェニレンジアミン)約17.20gを加え、粘度を2500poiseに調整したポリアミド酸溶液を得た。添加した有機ジアミンのモル比はODA:p-PDA=2:1である。このポリアミド酸溶液を用い、公知の方法により厚み25μmのポリイミドフィルムを得た。

【0028】得られたポリイミドフィルムにプラズマ処理を、気圧10<sup>-1</sup>Torr、アルゴン雰囲気下で放電出力1000W・min/m<sup>2</sup>のグロー放電により施した。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであった。

#### 【表1】

	接着強度 (kg/cm)
実施例 1	1.8
実施例 2	1.7
比較例 1	0.7
比較例 2	0.8
比較例 3	0.8
比較例 4	0.9
比較例 5	0.7
比較例 6	0.9

## 【0029】比較例 1

実施例1と同様にして、厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。但し、プラズマ処理は施さなかった。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであり、実施例1と比較して大幅に劣っていた。

## 【0030】比較例 2

実施例2と同様にして、厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。但し、プラズマ処理は施さなかった。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであり、実施例2と比較して大幅に劣っていた。

## 【0031】比較例 3

N, N-ジメチルホルムアミド815gにODA(4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル)88.37gを溶解し、これにPMDA(ピロメリット酸二無水物)94.33gを添加して、粘度を2500poiseに調整したポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を用い、公知の方法により厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであった。

## 【0032】比較例 4

比較例3と同様にして、厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィ

ルムを得た。得られたポリイミドフィルムにプラズマ処理を、気圧10<sup>-1</sup>Torr、アルゴン雰囲気下で放電出力1000W $\cdot$ min/m<sup>2</sup>のグロー放電により施した。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであった。比較例3と比較して接着強度が若干改善されたが、p-PDAを添加した実施例1や実施例2と比較して接着強度が大幅に劣っていた。

## 【0033】比較例 5

N, N-ジメチルホルムアミド815gにp-PDA44.58gを溶解し、これにビフェニルテトラカルボン酸二無水物129.45gを添加して、粘度を2500poiseに調整したポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を用い、公知の方法により厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであった。

## 【0034】比較例 6

比較例5と同様にして、厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムにプラズマ処理を、気圧10<sup>-1</sup>Torr、アルゴン雰囲気下で放電出力1000W $\cdot$ min/m<sup>2</sup>のグロー放電により施した。得られたフィルムの接着強度は表1に示す通りであった。比較例5と比較して接着強度が若干改善されたが、ODAを添加した実施例1や実施例2と比較して接着強度が大幅に劣っていた。

## 【0035】

【発明の効果】表1から明らかな通り、本発明によるポリイミドフィルムは、プラズマ処理を施さないフィルム及び他の分子構造のポリイミドフィルムに対し、接着性が顕著に向上する。したがって、フレキシブルプリント配線板への用途など、広い分野で好適に使用できる。

【0036】また、かかるポリイミドフィルムを4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとの添加割合がモル比で10:1~1:5、より好ましくは5:1~1:1の範囲に設定して製造することにより、フレキシブルプリント配線板などにとって硬すぎず且つ柔らかすぎない最適の特性を備えたポリイミドフィルムを製造することができる。